

BEST AVAILABLE COPY PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073168

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
G03F 7/004
G03F 7/20
G03F 7/32
H01L 21/027

(21)Application number : 07-229236

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1995

(72)Inventor : AOSO TOSHIAKI
KOKUBO TADAYOSHI

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure a wide development latitude and to stably obtain a superfine pattern with high sensitivity and high resolution by applying a photosensitive compsn. contg. a naphthoquinonediazido compd. on a substrate and forming a pattern by irradiation with light of a specified wavelength.

SOLUTION: A pattern is formed using a photosensitive compsn. contg. a 1,2-naphthoquinone-2-diazido-6-sulfonic ester compd., an alkali-soluble resin and a phenolic compd. having a mol. wt. of $\leq 1,000$ by irradiation with light of 248nm wavelength. By the combination of the sulfonic ester compd. with the phenolic compd., sensitivity can be enhanced and exposure with far UV or excimer laser light is enabled. The photosensitive resin compsn. is applied on a substrate exposed through a prescribed mask and developed to form the objective superfine resist pattern having $\leq 0.5\mu\text{m}$ line width.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-73168

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/022			G 03 F 7/022	
7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
7/20	5 0 5		7/20	5 0 5
7/32			7/32	
H 01 L 21/027			H 01 L 21/30	5 6 9 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平7-229232

(22)出願日 平成7年(1995)9月6日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 小久保 忠嘉

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 現像ラチチュードが広く、0.5 μmあるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンを安定して、しかも高感度かつ高解像度で得られる、超微細加工用ポジ型フォトレジストパターン形成方法を提供できる。

【解決手段】 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステル化合物、アルカリ可溶性樹脂、分子量1000以下のフェノール化合物を含有する感光性組成物を基板上に塗布し、248 nm光の照射によりパターン状に露光し、アルカリ現像液で現像するポジ型フォトレジストパターンの形成方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び分子量1000以下のフェノール化合物を含有する感光性組成物を基板上に塗布し、248nm光の照射によりバターン状に露光し、アルカリ現像液で現像することを特徴とするポジ型フォトレジストバターンの形成方法。

【請求項2】 該感光性組成物がさらに1, 2-ナフトキノンジアジド-5-(及び/又は-4-)スルホン酸エステルを含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジストバターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ可溶性樹脂、特定のキノンジアジド化合物(1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル化合物)及び分子量1000以下のフェノール化合物を含有する感光性組成物を用い、特定の輻射線(248nm光)の照射によりバターンを形成するポジ型フォトレジストバターンの形成方法に関するものである。更に詳しくは、0.5μmあるいはそれ以下、特に0.25μm程度の線幅から成る超微細バターンを高解像度で形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポジ型フォトレジスト用感光性組成物は、半導体ウエハー、又はガラス、セラミック、金属等の基板上にスピンドル塗布法、ローラー塗布法又はその他の塗布法で0.5~3μm程度の厚みに塗布され、その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路バターン等を紫外線、i線、g線などの照射により焼き付け、必要により露光後ペークを施してから現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にバターン状の加工を施すことができる。ポジ型フォトレジストの代表的な応用分野はICなどの半導体製造工程、液晶、サーマルヘッドなどの回路基板の製造、磁気バブルメモリー素子製造、更に他のフォトファブリケーション工程である。従来IC等の半導体デバイス製造や磁気バブルメモリー素子製造等のフォトファブリケーション工程において、感光性樹脂組成物、特に解像力の高いポジ型フォトレジスト組成物が用いられている。ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にノボラック等のアルカリ可溶性樹脂結合剤と、感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、同4,115,128号及び同4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフエノン-1,

2

2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥ・マイクロリソグラフィー」(L. F. Thompson「Introduction to Micro lithography」)(ACS出版、No.2 19号、P112~121)に記載されている。

【0003】結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチャングのマスクとして使用する際に、特にプラズマエッチャングに対して高い耐性を与えるが故に特に有用である。また、感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、光照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8μm~2μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。

【0004】しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いては0.5μmあるいはそれ以下の線幅から成る超微細バターンの加工が必要とされるようになってきた。かかる用途においては、特に安定して高い解像力が得られ、常に一定の加工線幅を確保する上で広い現像ラチチュードを有するフォトレジストが要求されている。この必要な解像力を達成するためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波長化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl, KrF, ArFなど)が検討されるまでになってきている。従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのバターン形成に用いると、ナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でデーターのついたバターンしか得られなかった。

【0005】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学增幅系レジスト組成物である。化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させバターンを基板上に形成させるバターン形成材料である。これら化学增幅系レジスト組成物は高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、遠紫外領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。しかしながら、このような化学增幅系レジスト組成物では酸で分解するシステムのため、酸の拡散など種々のバ

ラメーターが変動しやすく、システムとしては非常に不安定であるという問題がある。

【0006】また、芳香族水酸基を有する低分子化合物は通常溶解促進剤として、感度の向上などの目的で用いられるもので、レジスト組成物への添加については多数の例が開示されている。しかし、かかる化合物を添加すると未露光部の膜べりが増加するのが普通であり、結果としてレジストの形状を悪化させる。また、現像速度を増加させるが故に、現像ラチチュードも低下するのが一般的である。

【0007】従って、現像ラチチュードが広く、0.5 μm あるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンを安定して、しかも高感度かつ高解像度で得られる、ポジ型フォトレジストパターン形成方法の開発が望まれていた。

【0008】また、特に0.5 μm 以下のような超微細パターンの形成に於いては、例えある塗布膜厚で一定の解像力が得られたとしても、塗布膜厚を僅かに変えただけで得られる解像力が劣化してしまう現象（以降、「膜厚依存性」と呼ぶ）があることが判った。驚くべきことに膜厚が僅かに百分の数 μm 変化するだけで解像力が大きく変化し、しかも現在市販されている代表的なポジ型フォトレジストのいずれをとっても多かれ少なかれこのような傾向があることが判明した。具体的には露光前のレジスト膜の厚みが所定膜厚に対して、 $\lambda/4n$ (λ は露光波長、 n はその波長に於けるレジスト膜の屈折率) の範囲で変化すると、これに対応して得られる解像力が変動するのである。

【0009】特に、高解像力と矩形の断面形状のパターンが得られるようにレジストのコントラストを高めようとすると、この膜厚依存性が大きくなる場合が多いことが判った。実際に半導体基板を加工する際には、基板面にある凹凸や、塗布膜厚のむらによって場所毎に微妙に異なる膜厚で塗布されたレジスト膜を使ってパターンを形成することになる。従って、ポジ型フォトレジストを使ってその解像の限界に近い微細加工を実施する上では、この膜厚依存性が一つの障害となる。この膜厚依存性の問題は、例えば SPIE Proceedings 第1925巻 626頁（1993年）に於いてその存在が指摘されており、これがレジスト膜内の光の多重反射効果によって引き起こされるものであり、レジスト表面の難溶化現象とも相関することが述べられている。

【0010】然るに、この膜厚依存性を低減させ膜厚によらず高い解像力を得るには、レジスト材料の組成をどのように設計すれば良いのかこれまで全く知られていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像ラチチュードが広く、0.5 μm あるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンを安定して、しかも

高感度かつ高解像度で得られる、超微細加工用ポジ型フォトレジストパターン形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステル化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び分子量1000以下のフェノール化合物を含有する感光性組成物を用い、248nm光の照射によりパターンを形成することを特徴とするポジ型フォトレジストパターンの形成方法により、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

【0013】ここで、本発明の構成要件の一部をなす公知技術と、本発明との関係について説明しておく。アルカリ可溶性ノボラック樹脂およびナフトキノンジアジド化合物を含む感光性組成物は、もともと平版印刷版（PS版）用の感光性組成物として開発されてきたものをポジ型フォトレジスト用感光性組成物として応用したものである。ここで、平版印刷版は蛍光灯下で取り扱われるのが一般的であるため、感光物として用いられるナフトキノンジアジド化合物としては、蛍光灯による影響のより少ないナフトキノンジアジド化合物が用いられてきた。即ち、蛍光灯の波長領域との重なりがより少ない吸収波長を有するナフトキノンジアジド化合物が用いられてきた。このような観点から、PS版用の感光性組成物としては、主に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-（又は-4-）スルホン酸エステル化合物（以下、5-（又は4-）NQDと略記する）が研究開発され、実用化してきた。一方、本発明に用いられる1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステル化合物（以下、6-NQDと略記する）は、上記5-（又は4-）NQDに較べ、その吸収波長が長波長化し、蛍光灯の波長領域との重なりがより大きくなるため、その研究・開発も少なく、わずかに特開昭62-279324号、同62-279325号公報が挙げられる程度である。

【0014】一方、アルカリ可溶性ノボラック樹脂およびナフトキノンジアジド化合物を含むポジ型フォトレジスト用感光性組成物は、i線（365nm）やg線（436nm）などの単一波長の光源により露光されるため、上記PS版における蛍光灯の波長領域との重なりは問題となることはない。それにもかかわらず、5-（又は4-）NQDが主として研究・開発・実用化され、6-NQDに関する研究・開発はごくわずかで、例えば特開平4-153656号、同5-27439号が挙げられる程度である。これは、5-（又は4-）NQDに較べ、6-NQDの溶媒に対する溶解性が劣るためである。

【0015】ここで、特開平5-27439号は、感光剤として例えば、6-NQDと、5-NQD及び/又は4-NQDとを組合せることにより、g線やi線における

るレジストの(Dillらの提案した光反応モデルの)A, Bパラメーターを自由に設計できるというものであり、6-NQD含有のポジ型ホトレジスト組成物を遠紫外光やエキシマレーザー光で露光することについては全く記載されていない。

【0016】また、特開平4-153656号公報には、(a)アルカリ可溶性樹脂と、(b)1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸とアルコール類若しくはフェノール類とのエステル、又は1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸と有機アミン類とのスルホンアミドと、必須成分として含有するポジ型ホトレジスト組成物、およびそれを用いたパターン形成方法が記載されている。ここで、特開平4-153656号公報には露光源の一般的な記載の例としてエキシマレーザー光(KrF, XeCl, ArF)を挙げているものの、その実施例で用いている光源は水銀灯のi線(365nm)およびアルゴンイオンレーザー光(488nm)だけであり、遠紫外光やエキシマレーザー光は用いられていない。これは、該公報にも記載されているように、5-(又は4-)NQDに較べ、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸のエステルやスルホンアミドは、i線における透過率が高く、また長波長側に吸収があるので488nmのアルゴンイオンレーザー光に対し高い感度を有することを利用したものである。

【0017】一方、短波長フォトレジスト材料、p38~39(1988年、ふんしん出版発行)、並びに特開平6-51519号等に記載されているように、4-, 5-及び6-NQDなどの1, 2-ナフトキノン-2-ジアジドスルホン酸エステルは、一般に、遠紫外領域に於ける吸収が非常に強いために光がレジスト底部まで到達にくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られなかった。従って、ノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るフォトレジスト感光性組成物を用いたシステムは、プロセス的には非常に安定な系であるにもかかわらず、上記の遠紫外領域に於ける吸収が強いため、遠紫外光やエキシマレーザー光を露光源とする系には用いることが出来ないと考えられていて。

【0018】ところが、本発明者らが検討したところ、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステル化合物は、5-(又は4-)NQDと較べると、比較的に吸収が小さく、この1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステル化合物と分子量1000以下のフェノール化合物を組み合わせることにより、更に感度を向上させることができ、遠紫外光やエキシマレーザー光による露光が可能であることが分かり、本発明を完成したものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。
本発明で使用する1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド

-6-スルホン酸エステルは、好ましくは1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸とフェノール類とのエステルである。

【0020】フェノール類としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4'-ペニタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペニタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 5'-ペニタヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類。

【0021】2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルベンチルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類。

【0022】ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン-1、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1、ノルジヒドログライアレチン酸等のビス((ポリ)ヒドロキシフェニル)アルカン類。

【0023】3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のポリヒドロキシ安息香エステル類。

【0024】ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アリール類。

【0025】エチレングリコール-ジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等のアルキレン-ジ(ポリヒドロキシベンゾエート)類。

【0026】2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5'-ビフェニルテトロール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルベントール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルベキソール、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ビフェニルベキソール等のポリヒドロキシビフェニル類。

【0027】4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシ)スルフィド

類、

【0028】2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のビス(ポリヒドロキシフェニル)エーテル類、

【0029】2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォキシド類、

【0030】2, 2', 4, 4' - ジフェニルスルフォン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルファン類、

【0031】トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタノン、4, 4', 4'' - トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5'' - テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4'' - テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4'' - ベンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4' - 3'', 4'' - オクタヒドロキシ-5, 5' - ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4' - 3'', 4'' - オクタヒドロキシ-5, 5' - ジアセチルトリフェニルメタン、2, 4, 6, 2', 4', 6' - ヘキサヒドロキシ-5, 5' - ジプロピオニルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシトリフェニルメタン類、

【0032】3, 3, 3', 3' - テトラメチル-1, 1' - スピロピーインダン-5, 6, 5', 6' - テトロール、3, 3, 3', 3' - テトラメチル-1, 1' - スピロピーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキソール、3, 3, 3', 3' - テトラメチル-1, 1' - スピロピーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6' - ヘキソール、3, 3, 3', 3' - テトラメチル-1, 1' - スピロピーインダン-4, 5, 6, 5', 6', 7' - ヘキソール等のポリヒドロキシスピロピーインダン類。

【0033】3, 3 - ビス(3, 4 - ジヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3 - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6' - テトラヒドロキシスピロ[フタリド-3, 9' - キサンテン]等のポリヒドロキシフタリド類、

【0034】モリン、ケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類、 α , α' , α'' - トリス(4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' - トリス(3, 5 - ジメチル-4 - ヒドロキシフェニル)1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' - トリス(3, 5 - ジエチル-4 - ヒドロキシフェニル)1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' - トリス(3, 5 - ジn - プロピル-4 - ヒドロキシフェニル)1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' - トリス(3, 5 - ジイソプロピル-4 - ヒドロキシフェニル)1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' - トリス(3, 5 - ジn - ブチル-4 - ヒドロキシフェニル)1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン等の特開平4-253058号に記載のポリヒドロキシ化合物、

【0035】p - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p - ビス(2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m - ビス(2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p - ビス(2, 5 - ジヒドロキシ-3 - プロムベンゾイル)ベンゼン、p - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシ-5 - メチルベンゾイル)ベンゼン、p - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシ-5 - メトキシベンゾイル)ベンゼン、p - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシ-5 - ニトロベンゾイル)ベンゼン、p - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシ-5 - シアノベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5 - トリス(2, 5 - ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5 - トリス(2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 3 - トリス(2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4 - トリス(2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾイル)ベ

ンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシリレン、 α , α' , α'' -トрист(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メチレン、
 【0036】2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-エチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシ-5'-アセチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-3, 5-ジメチルフェノール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-ビロガロール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメトキシベンジ

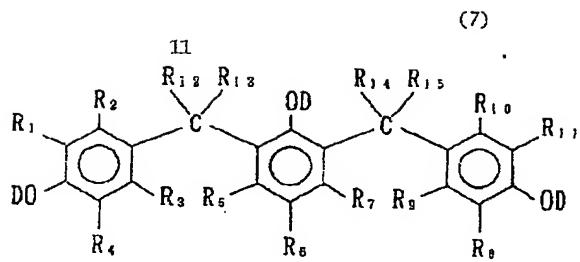
ル)-ビロガロール、2, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-1, 3, 4-トリヒドロキシフェノール、4, 6-ビス(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-2, 4-ジメチルフェノール、4, 6-ビス(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール等を挙げることができる。

【0037】好ましくは、溶剤溶解性及び感度を向上させる目的で、分子内部に一部故意にフェノール性OH基を残存させることができるとされるフェノール類が使用される。このようなフェノール類はその中に含まれる一部のフェノール性OH基に対し、NQDスルホン酸エステル化反応の反応性を低下させるように設計されたものである。具体的には、特開平5-323597、同6-148878、同6-167805、同7-104465、同7-120916、同7-152152、同7-159990、同7-168355、欧州特許573056、同644460等に記載されたフェノール化合物を挙げることができる。

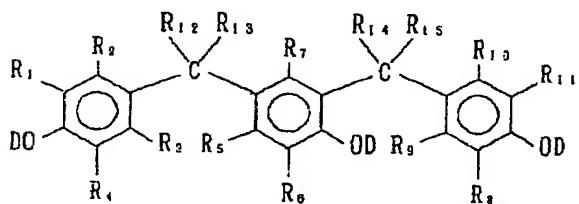
【0038】これらの中でも1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルは、下記一般式(A)～(E)で表される化合物が好ましい。

【0039】

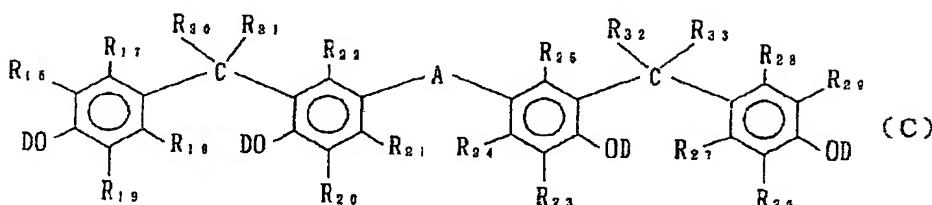
【化1】



(A)



(B)

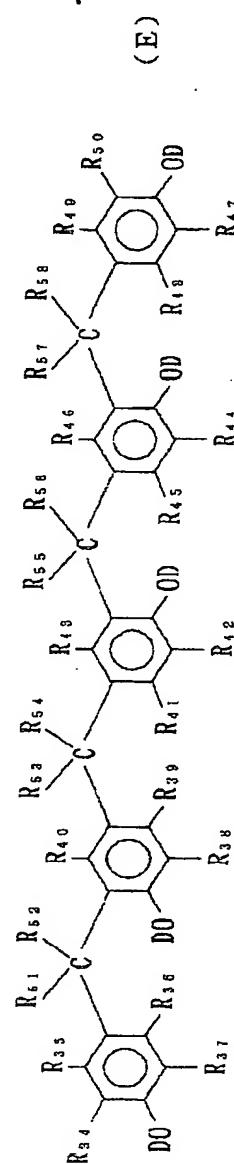
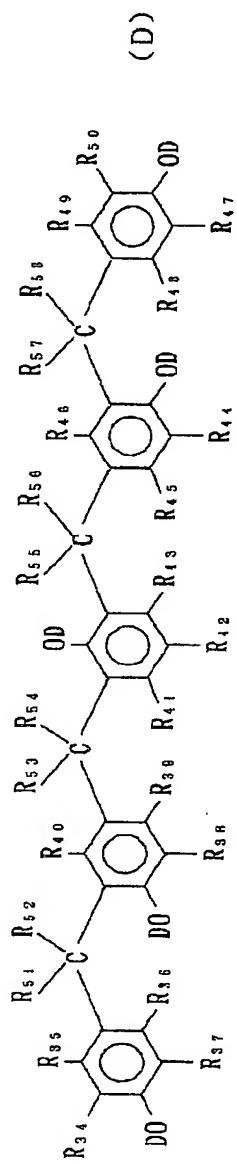


[0040]

【化2】

(8)

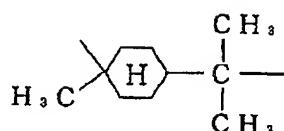
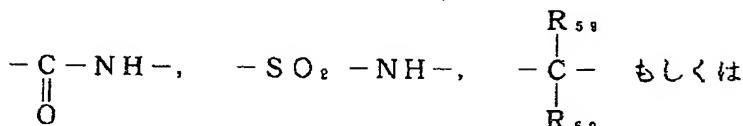
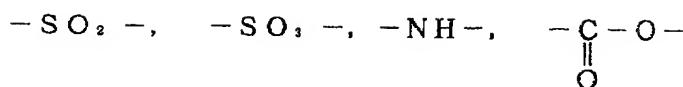
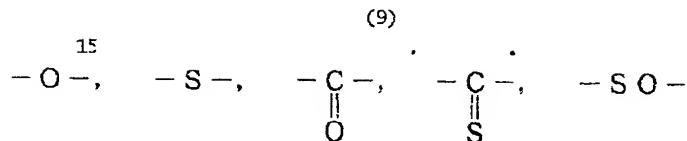
13



【0041】ここで、 $R_1 \sim R_{11}$ 、 $R_{15} \sim R_{29}$ 、 $R_{34} \sim R_{59}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシリル基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ

40

基、もしくはOD基。
A : 単結合。
【0042】
【化3】



【0043】R₁₂～R₁₁、R₂₀～R₁₉、R₅₁～R₅₀：同一でも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくは、アルコキシ基、（但し、同一炭素原子に結合した2つの基が結合して5～8員環を形成してもよい。）

【0044】D：水素原子、もしくは1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基、（但し、式(A)～(E)の各構造式中、少なくとも1つは1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基を示す。）を表す。

【0045】上記一般式(A)～(E)のR₁～R₆において、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子が、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基の様な炭素数1～4のアルキル基が、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはt-ブトキシ基の様な炭素数1～4のアルコキシ基が好ま

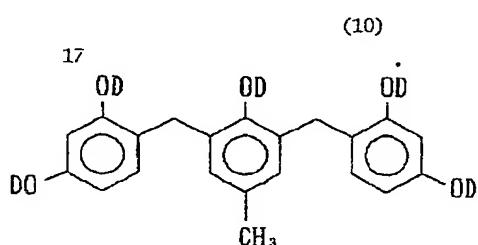
しい。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基もしくはブテニル基の様な炭素数2～4のアルケニル基が、シクロアルキル基としてはシクロヘンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基のような5～8員環のものが好ましい。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、キシリル基、トリル基、クロロフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基が、アシル基としてはアセチル基、ブチロイル基、ベンゾイル基が好ましい。

【0046】本発明に有用な1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルの具体例を以下に示すが、本発明に使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。Dは水素原子又は1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホニル基を表す。但し各構造中少なくとも1つは1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホニル基である。

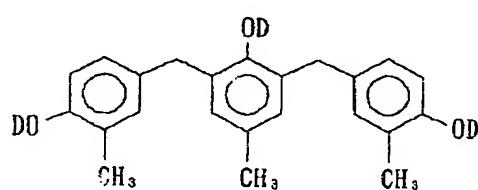
【0047】

【化4】

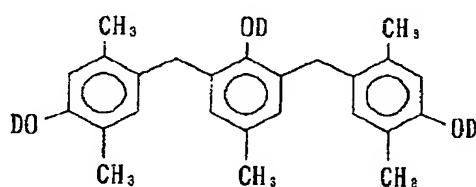
特開平9-73168



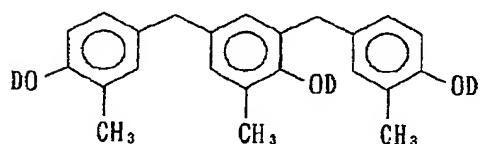
(1)



(2)



(3)

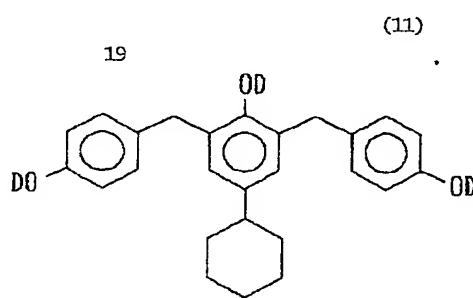


(4)

〔0048〕

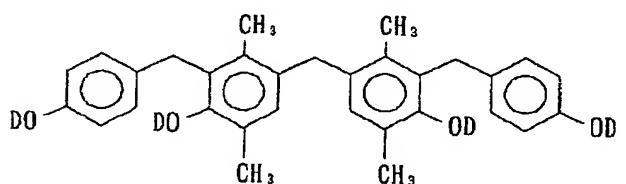
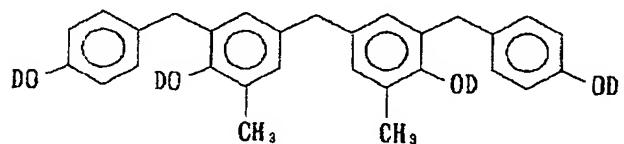
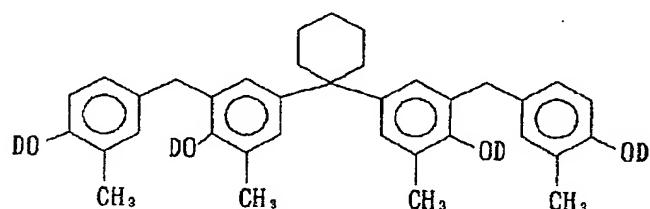
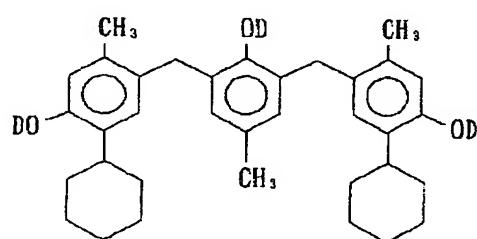
【化5】

特開平9-73168



20

(5)

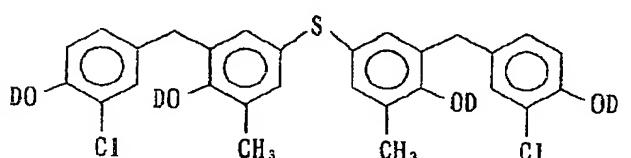
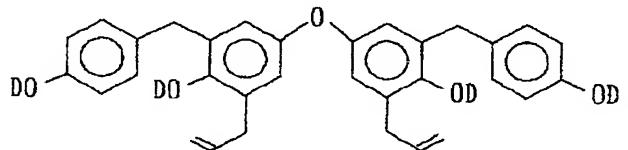
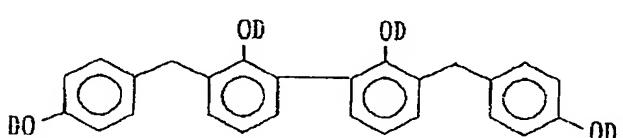
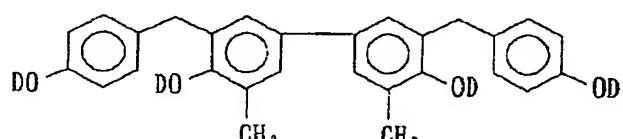
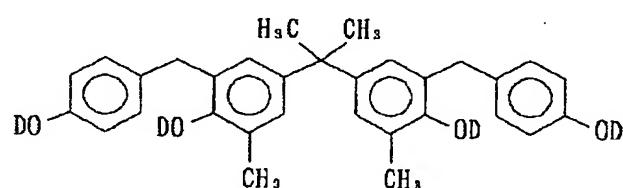
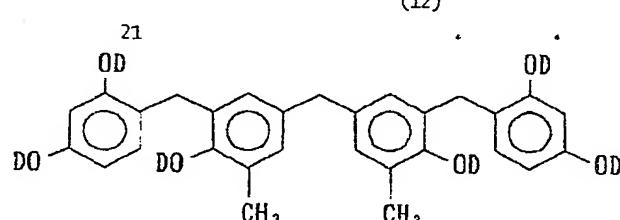


[0049]

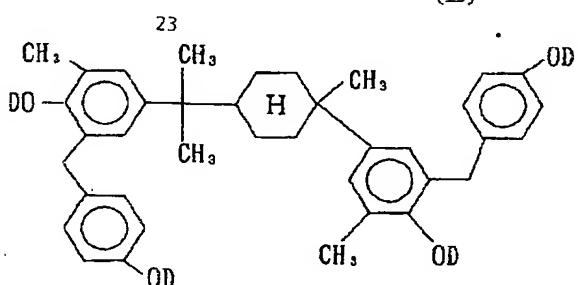
【化6】

22

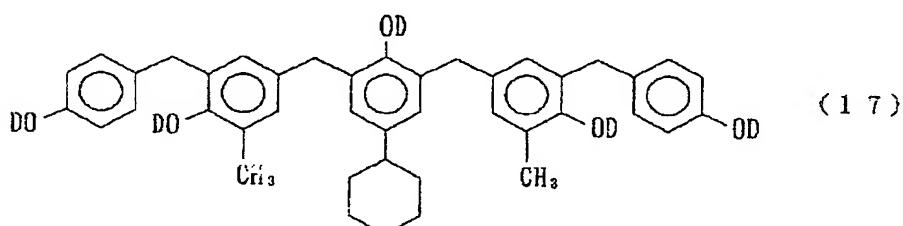
(10)



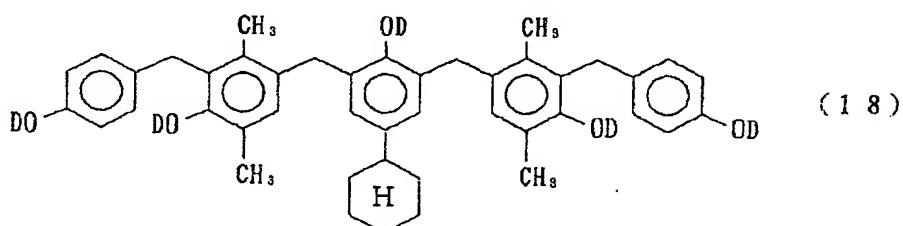
(13)



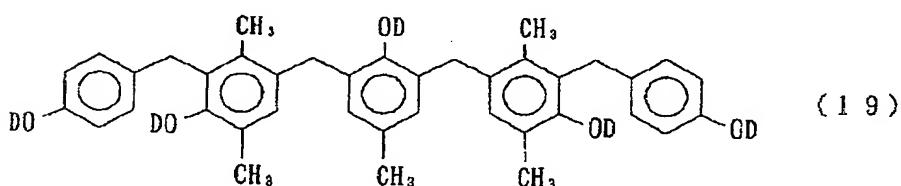
(16)



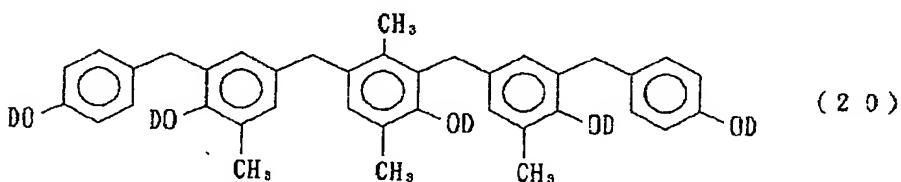
(17)



(18)



(19)



(20)

【0051】本発明で使用する1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルの合成については、例えば特開昭62-279324、同62-279325、及び特開平4-153656に記載の方法等を参考にして当業者が製造可能である。

【0052】本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、o, m, 又はp-ビニルフェノール樹脂及びこれらの共重合体、水素化ビニルフェノール樹脂、部分保護ビニルフェノー

ル樹脂、アセトン-ビロガロール樹脂、アセトン-レゾール樹脂、マレイミド共重合体、N-(ヒドロキシフェニル)マレイミド(共)重合体、スチレン-無水マレイイン酸共重合体、カルボキシル基、スルフォニル基、ラクトン基、もしくはホスホン酸基等を含有するアクリレート、メタクリレート等の共重合体等を使用することが出来る。

【0053】本発明に用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、酸性触媒の存在下、置換フェノール類を単

独、またはそれらの複数種の混合物1モルに対してアルデヒド類0.6~1.2モルを縮合させることにより得られる。ここで用いる置換フェノール類としてはフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-ブロキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロビルフェノール、p-ターシャリーブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-フェニルフェノールなどを単独、または複数の混合物として用いることが出来る。これらの中では、特にクレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノールなどのアルキルフェノールの複数混合物を用いるのが好ましい。また、これらのフェノール類のモノメチロール化体、ジメチロール化体を置換フェノール類として用いることもできる。

【0054】アルデヒド類としては、フォルマリンの他、パラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキザール、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、プロモアセトアルデヒド、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、アクロレインジメチルアセタール、フルフラールなどを単独、または複数の混合で用いることが出来る。酸性触媒としては塩酸、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、もしくはp-トルエンスルファン酸等を使用することが出来る。本発明の水不溶性アルカリ可溶性樹脂はMw値(重量平均(ポリスチレン標準))で定義される平均分子量が1,000~100,000の範囲のものが好ましく、さらには2,000~25,000の範囲のものが好ましく、また特に好ましい範囲は3,000~15,000である。Mw値が大きすぎる場合には、アルカリ溶解速度が低下し、感度が低くなる。

【0055】本発明に用いられる分子量1000以下のフェノール化合物としては、一分子中の総炭素数が60以下であり、かつ1分子中に2~10個のフェノール性水酸基を有するような、水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物が好ましい。更には、該水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物はフェノール性水酸基と芳香環との比が

0.5~1.4であって、かつ1分子中の総炭素数が12~50であり、かつまた1分子中に2~10個のフェノール性水酸基を有する少なくとも1種の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物であることが好ましい。かかる化合物のうち、水不溶性アルカリ可溶性樹脂に添加した際に、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度を増大させる化合物が特に望ましい。

【0056】該化合物の炭素数が60より大きいものは本発明の効果が減少する。また12より小さいものは耐熱性が低下するなどの新たな欠点が発生する。

【0057】本発明の効果を発揮させるためには、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0058】この低分子化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは10~40重量%である。50重量%を超えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0059】本発明で使用する分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧洲特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。本発明にフェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0060】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトシ-ビロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトロール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルファン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロビルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロビルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)

プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、バラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0061】本発明の感光性組成物には、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルと共に、他の感電離放射線性化合物を併用することができる。他の感電離放射線性化合物としては感電離放射線性アルカリ溶解抑制剤化合物、感電離放射線性酸発生剤化合物等がある。感電離放射線性酸発生剤化合物を用いる場合には、更に酸不安定基含有アルカリ溶解抑制剤化合物を組み合わせて用いることが好ましい。

【0062】該感電離放射線性アルカリ溶解抑制剤化合物としては、例えばキノンジアジド化合物類、ジアゾケトン化合物類、オルトニトロベンジル化合物類、オルトニトロアリールスルフォニルエステル化合物類等がある。

【0063】キノンジアジド化合物類としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸あるいは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸とボリヒドロキシ芳香族化合物とのエステルが用いられる。該ボリヒドロキシ芳香族化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフエノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフエノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフエノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフエノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフエノン、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフエノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフエノン等のボリヒドロキシベンゾフエノン類、2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフエノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のボリヒドロキシフェニルアルキルケトン類、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン-1等のビス(ボリヒドロキシフェニル)アルカン類、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロビル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のボリヒドロキシ安息香酸エステル類、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ボリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ボリヒドロキシベンゾイル)アリール類、エチレングリコールージ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)等のアルキレン-ジ(ボリヒドロキシベンゾエート)類、3, 5, 3', 5'-ビフェニルテトロール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニ

ニルペントール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキソール等のボリヒドロキシフェニル類、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフエニルメタン、4, 4', 2", 3", 4"-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフエニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4', 3", 4"-オクタヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフエニルメタン等のボリヒドロキシトリフエニルメタン類、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ-インダン-5, 6, 5', 6'-テトロール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ-インダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキソール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ-インダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキソール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ-インダン-4, 5, 6, 5', 6', 7'-ヘキソール等のボリヒドロキシスピロビ-インダン類、3, 3-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6'-テトラヒドロキシスピロ[フタリド-3, 9'-キサンテン]等のボリヒドロキシフタリド類、2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-3, 5, 7-トリヒドロキシベンゾピラン、2-(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾピラン)-3, 5, 7-トリヒドロキシベンゾピラン、2-(3, 4-ジヒドロキシベンゾピラン)-3-(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾピラン)-5, 7-ジヒドロキシベンゾピラン、2-(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾピラン)-3-(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾピラン)-5, 7-ジヒドロキシベンゾピランなどのボリヒドロキシベンゾピラン類、2, 4, 4-トリメチル-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシクロマン、2, 4, 4-トリメチル-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)-7, 8-ジヒドロキシクロマン、2, 4, 4-トリメチル-2-(2', 4', 6'-トリヒドロキシフェニル)-5, 7-ジヒドロキシクロマンなどのボリヒドロキシフェニルクロマン類、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2-アセチル-3, 4, 5-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)フェノール、2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)

シベンジル) - 4-メチルフェノール、4, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) ピロガロール、2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) - 4-メチルフェノール、2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) フロログルシノール等のヒドロキシベンジルフェノール類、あるいはケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類等、更にはノボラックの低核体、またはその類似物を用いることができる。またアセトンビロガロール縮合樹脂やポリビニルフェノールのような芳香族水酸基を含有したポリマーをこれらの低分子化合物に代えて用いることもできる。更にノボラックの水酸基自身をキノンジアジドで適当量置換して感光物として、あるいはバインダーとしての機能も兼ねさせることも可能である。これらの中では特に芳香族水酸基を、全部で3個以上の水酸基を有する構造を持ったものが好ましい。

【0064】ジアゾケトン化合物類としては、例えば5-ジアゾメルドラム酸、2-ジアゾ-1-フェニルブタン-1, 3-ジオン、1, 3-ジフェニル-2-ジアゾプロパン-1, 3-ジオン、2-ジアゾメチル・フェニルマロネート、2-ジアゾ-1-(3'-クロロスルホニルフェニル)-1-トリメチルシリルプロパン-1, 3-ジオン、あるいは特開昭60-14235号、同62-47296号、同63-253938号、同63-253940号に記載のジアゾケトン化合物等がある。

【0065】オルトニトロベンジル化合物類としては、例えばステアリン酸オルトニトロベンジルエステル、コレステリック酸オルトニトロベンジルエステル、オルトニトロベンジルオキシトリフェニルシラン、5-メチル-2-ニトロベンジルトリフェニルシラン、ジ(5-クロル-2-ニトロベンジルオキシ)ジフェニルシラン、ボリーオルトニトロベンジルメタクリレート、ボリーオルトニトロベンジルアクリレート、ボリビニルアルコールのオルトニトロベンズアルデヒド・アセタール化物、あるいは特開昭48-47320号、同60-198538号、同61-138255号、同62-153853号、特公昭56-2696号等に記載のオルトニトロベンジル化合物等がある。

【0066】オルトニトロアリールスルフエニルエステル化合物類としては、例えば2, 4-ジニトロベンゼンスルフエニルコーレイト、オルトニトロベンゼンスルフエニルアダマンタンカルボキシレート、オルトニトロベンゼンスルフエニルートリス(トリメチルシリル)コーレイト、ボリー-2, 4-ジニトロベンゼンスルフエニルメタクリレート、特開昭61-3141、同61-36741等に記載のオルトニトロアリールスルフエニルエステル化合物等がある。

【0067】本発明の感光性組成物において、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルと、他の感電離放射線性化合物とを併用する場合、併用

する他の感電離放射線性化合物として好ましくは、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステルおよび/または1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステルである。

【0068】本発明の感光性組成物において、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルと、他の感電離放射線性化合物とを併用する場合、その混合比率は重量比で20/80~90/10であり、好ましくは30/70~80/20である。特に好ましくは40/60~70/30である。

【0069】本発明において、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステルと水不溶性アルカリ可溶性樹脂の使用比率は、樹脂100重量部に対して該スルホン酸エステル5~40重量部、好ましくは10~30重量部である。この使用比率が5重量部未満では残膜率が著しく低下し、また40重量部を越えると遠紫外領域での吸収が大きくなり、バターンプロファイル、感度及び溶剤への溶解性が低下する。

【0070】本発明の1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-6-スルホン酸エステル、水不溶性アルカリ可溶性樹脂および分子量1000以下のフェノール化合物を溶解させる溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコールエーテル類、n-ブロピルアルコール、i-s-o-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、ギ酸プロピル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ブロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブロピオン酸エチル、メトキシエチルブロピオネート、メトキシメチルブロピオネート、エトキシエチルブロピオネート、ビルピン酸メチル、ビルピン酸エチルなどのエステル類、ブロビレングリコール、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のブロビレングリコール類、1, 1, 2-トリクロロエチレン等のハログン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤を例示することができる。これら溶剤は単独で、あるいは複数の溶剤を混合して使用することもできる。

【0071】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応

じ染料、可塑剤、接着助剤、保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤及び界面活性剤等の相溶性のある添加剤を配合することができる。その具体例を挙げるならば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、クルクミン、チヌビン、チアゾリルアゾフェノール等の染料、ステアリン酸、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂等の可塑剤、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等の接着助剤及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノバーミテート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリマーNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等の界面活性剤がある。これらの界面活性剤の配合量は本発明の組成物中の水不溶性アルカリ可溶性樹脂100重量部当り、通常、2重量部以下、好みしくは1重量部以下である。特に染料に於いては、分子内に芳香族水酸基、カルボン酸基などのアルカリ可溶基を含む染料、例えばクルクミン等が特に有利に使用されるが、かかる化合物を添加する場合には、本発明の分子量1000以下のフェノール化合物の量をこれに合わせて調節し、最適の性能を得ることが望ましい。

【0072】本発明の感光性樹脂組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、通常電離放射線を照射していない部分が画像として形成されといわゆるポジ型のパターン画像が得られる。しかし、特開昭63-316429等に開示されているようなアミン雰囲気中加熱処理をする方法、あるいは特開昭62-35350号、欧州特許第263434A等に記載の2,6-ジ-t-ブチルビリジン、ベンズイミダゾール、ビリジン、キノリン、アクリジン、ルチシン、1-メチルベンズイミダゾール、メラミンホルムアルデヒドアルキルエ

ーテル等の化合物を本発明の樹脂組成物に配合すること等により、いわゆる像反転を行いネガパターンを有效地に得ることも可能である。

【0073】本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ビロール、ビペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族水酸基含有化合物などを適当量添加して使用することもできる。中では、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。

【0074】

【実施例】以下に本発明をその実施例をもって説明するが、無論本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるべきものではない。

【0075】合成例1 感光物(2)の合成

攪拌機、還流冷却管、温度計取り付けた3つ口フラスコに2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール50.5gとo-クレゾール194.7gとをメタノール200mlに溶解し、3.6%塩酸9.1gを添加した。その後加熱還流下7時間反応させた。反応混合物を水4lに投入し、析出物を水洗した後、更にヘキサン/ジクロロメタン(2/1)中で攪拌し、未反応原料を除去した。エタノール/水にて再結晶させることにより白色固体54gを得た。NMRにより、これが2,6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾールであることを確認した。攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに得られた2,6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾール8.71gと1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルフォニルクロリド13.43gとジオキサン200ml、N,N-ジメチルアセトアミド50mlを仕込み溶解させた。これにトリエチルアミン5.27gのジオキサン25ml溶液を室温下35分間かけて滴下し、その後更に40°Cにて3時間反応させた。反応混合物に酢酸3.14gを添加した後、蒸留水1.5リットルに投入した。析出した黄色沈殿物を濾別し、水洗、乾燥を行い感光物(2)19.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は5.9%、トリエステル体は2.4%であった。

【0076】合成例2 感光物(3)の合成

合成例1の2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾールの代わりに2, 6-ビス(2', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾール9.41gを使用した以外は合成例1と同様にして、本発明の感光物(3)20.3gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体57%、トリエステル体27%であった。

【0077】合成例3 感光物(5)の合成

合成例1の2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾールの代わりに2, 6-ビス(4'-ヒドロキシベンジル)-p-シクロヘキシルフェノール9.71gを使用した以外は合成例1と同様にして本発明の感光物(5)20.8gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところジエステル体68%、トリエステル体22%であった。

【0078】合成例4 感光物(7)の合成

合成例1の2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾールの代わりに1, 1-ビス[3'-(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル]シクロヘキサン12.72gを使用した以外は合成例1と同様にして、本発明の感光物(7)23.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところジエステル体52%、トリエステル体23%であった。

【0079】合成例5 感光物(9)の合成

合成例1の2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾールの代わりにビス[(2', 5'-ジメチル-3'-(4'-ヒドロキシベンジル)-4'-ヒドロキシフェニル)メタン]11.71gを使用した以外は合成例1と同様にして、本発明の感光物(9)22.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体57%、トリエステル体22%であった。

【0080】合成例6 感光物(19)の合成

合成例1の2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾールの代わりに、2, 6-ビス-[2', 5'-ジメチル-3'-(4'-ヒドロキシベンジル)-4'-ヒドロキシフェニル]-p-クレゾール14.72gを使用した以外は合成例1と同様にして、本発明の感光物(19)25.6gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体55%、トリエステル体20%であった。

【0081】以下に本発明にかかるノボラック樹脂の製造例を示す。

参考例1 ノボラック樹脂(a)の合成

m-クレゾール50g、p-クレゾール50g、37% フォルマリン水溶液45.5g及び亜酸2水和物0.05gを攪拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100°Cまで昇温し、

10時間反応させた。反応後室温まで冷却し、還流冷却管を取り除いて25mmHgまで減圧した。ついで徐々に160°Cまで昇温し、水及び未反応モノマーを除去して73gのノボラック樹脂(a)を得た。これをGPCで分析すると、Mwが6540、分散度は7.4であった。

【0082】参考例2 ノボラック樹脂(b)の合成
ノボラック樹脂(a)を44gをとって、400mlのMEKの溶解し、次いで1600mlのシクロヘキサンを加え、攪拌しながら60°Cに加温した。この溶液をそのまま室温まで静置して16時間放置し、沈澱を得た。この沈澱物を回収濾過し、50°Cの真空オーブンで乾燥して約15gのノボラック樹脂(b)を得た。これをGPCで分析すると、Mwが8720、分散度は4.3であった。

【0083】参考例3 ノボラック樹脂(c)の合成
m-クレゾール456.6g、p-クレゾール295.8g、37% フォルマリン水溶液404.35gを、攪拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込み、110°Cの油浴で加熱しながら攪拌した。内温が90°Cに達した時点で、1.03gの亜酸2水和物を添加した。その後15時間還流下で反応を続け、更に油浴の温度を200°Cまで上げて、還流冷却管を除いた減圧下で水と未反応モノマーを除去してノボラック樹脂(c)565gを得た。GPCで分析したところ、Mwは8860、分散度は7.7であった。

【0084】参考例4 ノボラック樹脂(d)の合成
ノボラック樹脂(c)を44gをとって、280mlのアセトンと175mlのトルエンに溶解し、次いで180mlのヘキサンを加え、攪拌しながら40°Cに加温した。この溶液をそのまま室温で静置して16時間放置し、沈澱を得た。この沈澱物を回収濾過し、50°Cの真空オーブンで乾燥して約15gのノボラック樹脂(d)を得た。これをGPCで分析すると、Mwが11400、分散度は3.9であった。

【0085】参考例5 ノボラック樹脂(e)の合成
攪拌器と還流器をセットした内容積500mlの三つ口フラスコに、m-クレゾール50g、p-クレゾール25g、2, 5-キシレノール28g、フォルマリン(37%水溶液)53gを仕込み、110°Cの油浴で加熱しながら良く攪拌し、亜酸0.15gを加えて15時間加熱攪拌を行った。次いで温度を200°Cに上げ徐々に1~2mmHgまで減圧して2時間蒸留を行い、未反応モノマー、水、ホルムアルデヒド、亜酸等を除いた。温度を室温まで降温しノボラック樹脂(e)81gを得た。これをGPCで分析すると、Mwが4400、分散度は6.5であった。

【0086】参考例6 ノボラック樹脂(f)の合成
ノボラック樹脂(e)20gをメタノール60gで溶解した。これに蒸留水30gを攪拌しながら徐々に加え樹脂成分を沈澱させた。2層に分離した上層をデカントに

より除いた。次いでこれにメタノール30gを加えて溶解し、再び蒸留水40gを攪拌しながら徐々に加え樹脂成分を沈殿させた。分離した上層をデカントにより除去して回収した樹脂成分を真空乾燥器で40°Cに加熱し24時間乾燥してノボラック樹脂(f)7gを得た。GPCで分析したところ、Mwは9860、分散度は2.80であった。

【0087】参考例7 ノボラック樹脂(g)の合成
メチレンビス-p-クレゾール14.4g、o-クレゾール2.2g、2,3-ジメチルフェノール70.2g、2,3,5-トリメチルフェノール27.2g、2,6-ジメチルフェノール9.77gを50gのジェチレングリコールモノメチルエーテルと混合し、攪拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込んだ。次いで、37%フォルマリン水溶液85.2gを添加、110°Cの油浴で加熱しながら攪拌した。内温が90°Cに達した時点で、6.2gの蔥酸2水和物を添加した。その後18時間油浴の温度を130°Cに保って反応を続け、次いで還流冷却管を取り除いて200°Cで減圧蒸留し、未反応モノマーを取り除いた。得られたノボラック樹脂はMwが3530、分散度は2.25であった。

【0088】参考例8 ノボラック樹脂(h)の合成
p-クレゾール8.1g、o-クレゾール6.6g、2,3-ジメチルフェノール119.1g、2,3,5-トリメチルフェノール40.8g、2,6-ジメチルフェノール11gを73.5gのジェチレングリコールモノメチルエーテルと混合し、攪拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込んだ。次いで、37%フォルマリン水溶液133.8gを添加、110°Cの油浴で加熱しながら攪拌した。内温が90°Cに達した時点で、9.3gの蔥酸2水和物を添加した。その後18時間油浴の温度を130°Cに保って反応を続け、次いで還流冷却管を取り除いて200°Cで減圧蒸留し、未反応モノマーを取り除いた。得られたノボラック樹脂はMwが3830、分散度は2.36であった。

【0089】参考例9 感光物(A)の合成
2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン10g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド32.7g及びアブチロラクトン400mLを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=17g/40mLの混合液を徐々に滴下し、25°Cで3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1000mL中に注ぎ、生じた沈殿物を濾別し、水とメタノールで洗浄、乾燥(40°C)を行い、感光物(A)を回収した。生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、その254nmの吸光度で検出されるチャート上のピーク面積比で見て、テトラエステル体が4.2%、トリエステル体が3.5%、残りがその他の低置換体からなる混合物であっ

た。

【0090】参考例10 感光物(B)の合成
2,6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾール8.71gと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド13.43g及びアセトン250mLを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=5.27g/25mLの混合液を徐々に滴下し、25°Cで3時間反応させた。反応混合液に酢酸3.14gを添加した後、蒸留水1.5リットル中に注ぎ、生じた沈殿物を濾別し、水洗、乾燥(40°C)を行い、感光物(B)を回収した。生成物をHPLCで分析したところ、ジエステル体が5.6%、トリエステル体は2.6%であった。

10 【0091】参考例11 感光物(C)の合成
ビス[2',5'-ジメチル-3'-(4"-ヒドロキシベンジル)-4'-ヒドロキシフェニル]メタン1.71gと、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド13.43g及びアセトン250mLを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=5.27g/25mLの混合液を徐々に滴下し、25°Cで3時間反応させた。反応混合液に酢酸3.14gを添加した後、蒸留水1.5リットル中に注ぎ、生じた沈殿物を濾別し、水洗、乾燥(40°C)を行い、感光物(C)を回収した。生成物をHPLCで分析したところジエステル体が5.3%、トリエステル体が2.4%であった。

20 【0092】以下に、上記参考例に於て製造されたノボラック樹脂及び本発明で規定された感電離放射線性化合物を用いて、所定の低分子化合物と組み合わせて処方化された本発明の感電離放射線性樹脂組成物の実施例、及び比較のためのレジストの比較例を示す。
【0093】実施例1~11及び比較例1~4
上記合成例1~6で得られた本発明の感光物と、参考例9~11で得られた比較例の感光物(A)~(C)、更に本発明で規定したアルカリ可溶性樹脂、及び分子量1000以下のフェノール化合物を表1に記載の種類と量で混合し、これを乳酸エチル18gとエトキシエチルブロピオネット4.5gに溶解し、0.1μmのマイクロフィルターを用いて濾過し感電離放射線性樹脂組成物を調製した。この感電離放射線性樹脂組成物をスピナーを用いてシリコンウェハーに塗布し、真空吸着式ホットプレートで90°C、60秒間乾燥して膜厚0.81μmのレジスト膜を得た。この膜にKRFエキシマーレーザー縮少投影露光装置(ニコン社製NA0.42)を用い露光した後、110°Cの真空吸着式ホットプレートで90秒間加熱し、HPRD-402X(富士ハント(株)社製市販現像液)で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。

30 【0094】このようにして得られたシリコンウェハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、感電

離放射線性樹脂組成物を評価した。その結果を表2に示す。感度は0.4 μmのマスクパターンを再現する露光量の逆数でもって定義し、比較例1の感度の相対値で示した。解像力は0.4 μmのマスクパターンを再現する*

*露光量における限界解像力を表す。

[0095]

[表1]

	感光物 (使用量: g)	アルカリ 可溶性樹脂 (使用量: g)	分子量1000以下の フェノール化合物 (使用量: g)
実施例1	(2) 0.7 g	(a) 5.3 g	B P C H 0.4 g
実施例2	(3) 0.7 g	(a) 5.3 g	B P C H 0.4 g
実施例3	(5) 0.7 g	(c) 5.3 g	T P E 0.4 g
実施例4	(7) 0.7 g	(c) 5.3 g	T R I S P 0.4 g
実施例5	(9) 0.7 g	(e) 5.3 g	T P P 0.4 g
実施例6	(19) 0.7 g	(g) 5.0 g	T P P 0.7 g
実施例7	(2) 0.7 g	(b) 4.5 g	B P C H 1.2 g
実施例8	(5) 0.7 g	(d) 4.5 g	T P P 1.2 g
実施例9	(7) 0.7 g	(h) 5.0 g	T R I S P 0.7 g
実施例10	(9) 0.7 g	(f) 4.5 g	T P E 1.2 g
実施例11	(19) 0.7 g	(b) 4.5 g	T R I S P 1.2 g
比較例1	(A) 0.7 g	(a) 5.3 g	B P C H 0.4 g
比較例2	(B) 0.7 g	(a) 5.3 g	B P C H 0.4 g
比較例3	(C) 0.7 g	(b) 4.5 g	T R I S P 1.2 g
比較例4	(7) 0.7 g	(h) 5.0 g	T R I S P - 6 M P 0.7 g

[0096] 表1において使用した略号は下記の内容を
表わす。

[0097]

40 [化8]

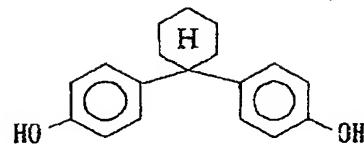
特開平9-73168

39

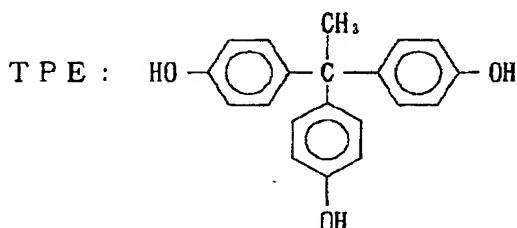
(21)

40

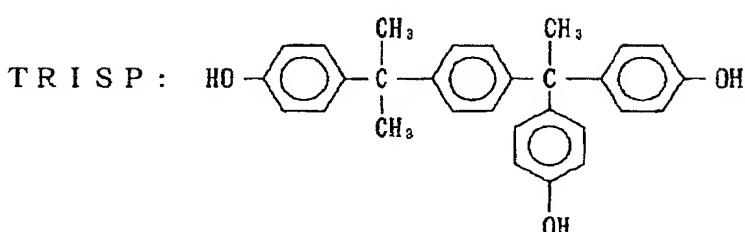
B P C H :



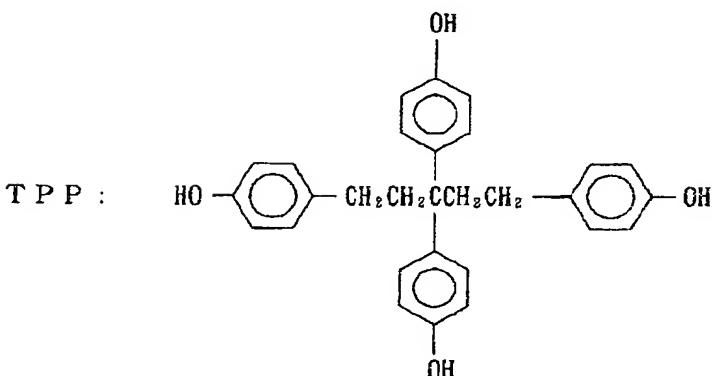
T P E :



T R I S P :



T P P :



【0098】

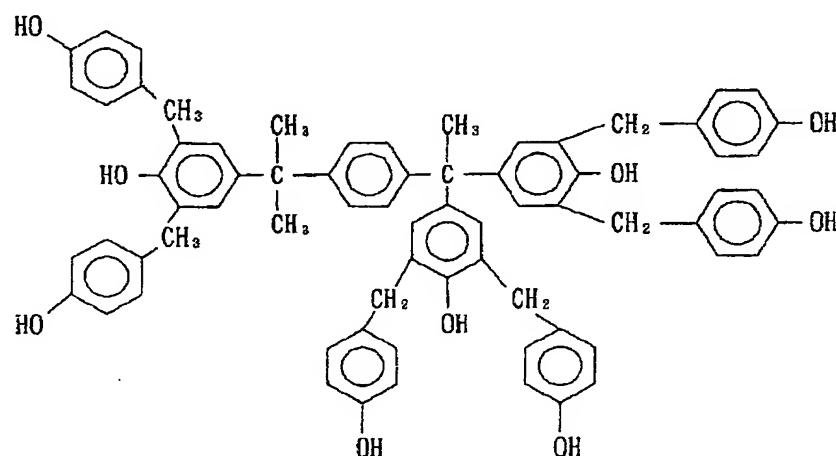
【化9】

特開平9-73168

(22)

42

41
TRISP-6MP:



[0099]

【表2】

	相対感度	解像度 (μm)	パターン プロファイル
実施例 1	1. 3	0. 30	良好
実施例 2	1. 2	0. 30	良好
実施例 3	1. 2	0. 32	ややテーパー形状
実施例 4	1. 2	0. 30	良好
実施例 5	1. 3	0. 30	良好
実施例 6	1. 4	0. 30	良好
実施例 7	1. 3	0. 30	良好
実施例 8	1. 2	0. 30	良好
実施例 9	1. 2	0. 32	ややテーパー形状
実施例 10	1. 2	0. 32	ややテーパー形状
実施例 11	1. 3	0. 30	良好
比較例 1	1. 0	0. 35	テーパー形状
比較例 2	1. 0	0. 35	テーパー形状
比較例 3	1. 1	0. 35	テーパー形状
比較例 4	1. 1	0. 35	定在波発生

【0100】以上のように、本発明の要件を満たすレジストサンプルは遠紫外光 (K+ F エキシマーレーザー光) に対しても高感度、解像力を發揮し、更にいずれも比較例のレジストに比べて良好なプロファイルを示すことが判る。

【0101】

【発明の効果】本発明によれば、現像ラチチュードが広く、0. 5 μm あるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンを安定して、しかも高感度かつ高解像度で得られる、超微細加工用ポジ型フォトレジストパターン形成方法を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.